

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 30 19 632 A 1

⑯ Int. Cl. 3:

C 08 K 3/22

⑯ Anmelder:

Kyowa Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, JP

⑯ Erfinder:

Miyata, Shigeo, Takamatsu, JP; Kuroda, Masataka,  
Ohkawa, JP

⑯ Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Aktenzeichen:

P 30 19 632-8-43

⑯ Anmeldetag:

22. 5. 80

⑯ Offenlegungstag:

26. 11. 81

DE 30 19 632 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Inhibition des thermischen oder Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen

DE 30 19 632 A 1

# KRAUS & WEISERT

PATENTANWÄLTE

3019632

DR. WALTER KRAUS DIPLOMCHEMIKER · DR.-ING. ANNEKÄTE WEISERT DIPL.-ING. FACHRICHTUNG CHEMIE

IRMGARDSTRASSE 15 · D-8000 MÜNCHEN 71 · TELEFON 089/797077-797078 · TELEX 05-212156 kpatd

TELEGRAMM KRAUSPATENT

2597 WK/rm

KYOWA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

Tokyo / Japan

---

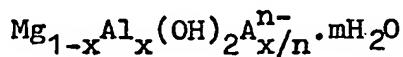
Verfahren zur Inhibierung des thermischen oder Ultraviolett-  
Abbaus von thermoplastischen Harzen.

---

## Patentansprüche

1.

Verfahren zur Inhibierung des thermischen oder Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, welche Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, ausgenommen von Olefinharzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem thermoplastischen Harz etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Harz eines Hydrotalcits der allgemeinen Formel:



130048/0483

3019632

worin  $0 < x \leq 0,5$ ,  $m$  eine positive Zahl ist und  $A^{n-}$  für ein Anion mit der Wertigkeit von  $n$  steht, oder eines Produkts, welches von der Oberflächenbehandlung dieses Hydrotalcits mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel herrührt, wobei der Hydrotalcit eine spezifische Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  hat, zumischt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrotalcit eine durchschnittliche sekundäre Teilchengröße von nicht mehr als  $5 \mu\text{m}$  hat.

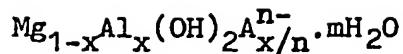
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrotalcit eine Kristallitgröße in  $\langle 003 \rangle$ -Richtung, bestimmt durch Röntgenbeugung, von mindestens  $600 \text{ \AA}$  hat.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Hydrotalcits etwa 0,01 bis etwa 2 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile thermoplastisches Harz beträgt.

5. Thermoplastische Harzmasse mit einer Beständigkeit gegenüber einem thermischen oder Ultraviolet-Abbau, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 100 Gewichtsteile thermoplastisches Harz, das Halogene und/oder saure Komponenten enthält, ausgenommen Olefinharze, und
- (b) etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsteile eines Hydrotalcits der allgemeinen Formel:

130048/0483



worin  $0 < x \leq 0,5$ , m eine positive Zahl ist und  $\text{A}^{\text{n}-}$  für ein Anion mit der Wertigkeit von n steht, oder eines Produkts, das von der Oberflächenbehandlung dieses Hydrotalcits mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel herrührt, wobei der Hydrotalcit eine spezifische Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  hat,

enthält.

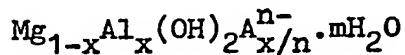
6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrotalcit eine durchschnittliche sekundäre Teilchengröße von nicht mehr als  $5 \mu\text{m}$  hat.

7. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrotalcit eine Kristallitgröße in  $\langle 003 \rangle$ -Richtung, bestimmt durch Röntgenbeugung, von mindestens  $600 \text{ \AA}$  hat.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Inhibierung bzw. Hemmung des thermischen oder Ultraviolett-Abbaus bzw. der thermischen oder Ultraviolett-Zersetzung von thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, ausgenommen von Olefinharzen. Die Erfindung betrifft weiterhin eine thermoplastische Harzmasse, die gegenüber einem thermischen oder durch Ultraviolettstrahlen bedingten Abbau stabil ist, welche nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Inhibierung des thermischen oder Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, welche Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, ausgenommen von Olefinharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem thermoplastischen Harz etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Harz eines Hydrotalcits der allgemeinen Formel:



worin  $0 < x \leq 0,5$ ,  $m$  eine positive Zahl ist und  $\text{A}^{n-}$  für ein Anion mit der Wertigkeit von  $n$  steht, oder eines Produkts, welches von der Oberflächenbehandlung dieses Hydrotalcits mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel herrührt, wobei der Hydrotalcit eine spezifische Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  hat, zumischt.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine thermoplastische Harzmasse, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist.

Gemäß der Erfindung werden thermoplastische Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten, welche auf Katalysatoren und/oder Monomere und/oder eine Nachhalogenierung zurückzuführen sind, enthalten, gegenüber einem thermischen oder Ultraviolet-Abbau stabilisiert.

Von den thermoplastischen Harzen sind Olefinharze, die Halogene, herrührend von Polymerisationskatalysatoren und/oder einer Nachhalogenierung, enthalten, ausgeschlossen.

Beispiele für thermoplastische Harze, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind thermoplastische Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten und die unter Verwendung von Katalysatoren, welche Halogene und/oder saure Komponenten, wie Schwefelsäure, Bortrifluorid, Zinntetrachlorid und Salzsäure, enthalten, hergestellt worden sind (z.B. Styrolharze, AS-Harze, BS-Harze, ABS-Harze, Acrylharze oder Methacrylharze), Halogen enthaltende thermoplastische Harze, wie Vinylchloridpolymere oder -copolymere, Vinylidenchloridpolymere oder -copolymere, Fluoräthylenpolymere oder -copolymere und Polymergemische, die Vinylchloridharze enthalten, Chlor oder Fluor enthaltende Kautschuke, wie chlorierter Polyvinylchlorid/Chloropren-Kautschuk und chlorierter Isobutylenkautschuk, und Halogen enthaltende thermoplastische Harze, wie nachchlorierte Vinylchloridpolymere oder -copolymere oder Gemische davon, Vinylacetatpolymere oder -copolymere, wie Polyvinylacetat oder Äthylen/Vinylacetat-Copolymere.

Diese thermoplastischen Harze können aufgrund des Gehalts von Halogenen und/oder sauren Komponenten Metallteile von Formmaschinen oder Formen während des Verformungsvorgangs

korrodieren oder zum Rosten bringen. Bei Hitzebedingungen oder dem Aussetzen an Ultraviolettlicht neigen diese thermoplastischen Harze oder daraus hergestellte Formprodukte zu einem Abbau bzw. einer Zersetzung. Gemäß der Erfindung können diese Mängel von thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, durch ein einfaches und billiges Verfahren überwunden werden, wobei der Inhibierungseffekt gut reproduzierbar ist. Dies geschieht erfindungsgemäß durch Verwendung eines speziellen thermischen oder Ultraviolett-Abbauinhibitors, der nicht-toxisch ist und von dem angenommen werden kann, daß er keine anderen Schwierigkeiten mit sich bringt.

So ist es z.B. bekannt, daß thermoplastische Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten, herrührend von Katalysatoren und/oder Monomeren und/oder einer Nachhalogenierung, enthalten, z.B. Harze, die sich von Halogen enthaltenden Monomeren oder Comonomeren ableiten, wie Vinylchloridpolymere oder -copolymere, Harze, erhalten unter Verwendung von Katalysatoren, wie Bortrifluorid, Zinntrachlorid oder Kaliumpersulfat, und nachhalogenierte Harze, wie nachchlorierte Harze, aufgrund des Gehalts von Halogenen und/oder sauren Komponenten die Metallteile von Formmaschinen oder von Formen korrodieren oder zum Rosten bringen können. Weiterhin erfahren solche Harze und daraus hergestellte Formprodukte unter dem Einfluß von Wärme oder von Ultraviolettlicht einen Abbau bzw. eine Zersetzung. Beispielsweise beim Aussetzen an Wärme oder Ultraviolettlicht erfahren Vinylchloridharze eine Entchlorierung innerhalb ihrer Molekülketten, was zu einem Abbau und einer Verfärbung der Harze und zur Korrosion der Formen in den Formmaschinen führt.

Es wird allgemein angenommen, daß die thermische Zersetzung von Vinylchloridharzen durch den Chlorwasserstoff beschleunigt wird, der in der frühen Stufe der Zersetzung erzeugt wird und katalytisch wirkt. Eine Neutralisierung und ein Abfangen des Chlorwasserstoffs in der frühen Stufe der Zersetzung würde daher zu einer Stabilisierung der Vinylchloridharze führen. Es wurde daher schon versucht, Hydroxide und Oxide von Erdalkalimetallen zu Vinylchloridharzen zuzusetzen. Dies hat eine gewisse Wirkung erbracht (vgl. JA-PS'en 30 175/77 und 31 259/77). Durch die Verwendung von solchen Additiven in wirksamen Mengen wird jedoch häufig die Dispergierbarkeit in den Harzen verschlechtert und insbesondere bei Verformung einer solchen Harzmasse zu Filmen wird die Qualität verschlechtert.

Es wurden auch schon feuerverzögernde Mittel, die Hydrotalcite mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  enthalten, vorgeschlagen, um die Flammfestigkeit von thermoplastischen Harzen mit Einschluß von Polyolefinen oder von ABS-Harzen zu verbessern (vgl. JA-OS 90 192/77). In dieser Veröffentlichung finden sich jedoch keinerlei Hinweise auf das technische Problem der Inhibition des thermischen oder des Ultraviolet-Abbaus der oben genannten thermoplastischen Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten. Dazu kommt noch, daß in dieser Vorveröffentlichung beschrieben wird, daß zum Erhalt eines wirksamen feuerverzögernden Effekts das feuerverzögernde Mittel in einer Menge von etwa 50 bis etwa 150 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des thermoplastischen Harzes verwendet werde.

In den JA-PS'en 32 198/72 und 8394/73 werden Hydrotalcite als ausgezeichnete Desoxidationsmittel beschrieben. In die-

sen Patentschriften finden sich jedoch keinerlei Hinweise auf das technische Problem der Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, die Halogen und/oder saure Komponenten enthalten, und hinsichtlich der Lösung dieses technischen Problems.

Demgemäß enthalten diese Patentschriften keinerlei Hinweise, welche Hydrotalcite dazu verwendet werden könnten, um den thermischen und Ultraviolett-Abbau von solchen thermoplastischen Harzen zu inhibieren.

Es wurden ausgedehnte Untersuchungen über die Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten, herührend von Katalysatoren und/oder Monomeren und/oder einer Nachhalogenierung, enthalten, durchgeführt. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß, wenn am Markt leicht erhältliche Hydrotalcite beispielsweise in Vinylchloridharze eingearbeitet werden, diese Hydrotalcite die Entchlorierung der Harze beim Erhitzen, die beim Verformen auftritt, beschleunigen oder eine Zersetzung, Schwarzfärbung oder Schaumbildung der Harze bewirken. Es wurde weiterhin festgestellt, daß diese Hydrotalcite eine schlechte Dispergierbarkeit in den Harzen haben und die rheologischen Eigenschaften der Harze während des Verformens und das Aussehen der Formprodukte nachteilig beeinflussen.

Aufgrund der Tatsache, daß - obgleich Hydrotalcite eine überlegene Fähigkeit haben, Säuren zu neutralisieren, und selbst nahezu neutral sind - sie sich zur Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus, wie oben beschrieben, nicht wirksam erweisen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, um den Grund für diese Schwierigkeit zu erforschen.

Diese Untersuchungen haben zu der Entdeckung geführt, daß gewöhnliche Hydrotalcite eine Kristallitgröße von nur etwa 100 bis etwa 300 Å, eine hohe Kristallspannung und eine starke Tendenz zur Aggregation.(wobei Aggregate mit einer Größe von etwa 20 bis 70  $\mu\text{m}$  gebildet werden) haben. Weiterhin wurde festgestellt, daß - weil Wasser chemisch an den zahlreichen Mikroporen der Aggregate der Hydrotalcitteilchen adsorbiert ist und die Temperatur, bei der das Kristallisationswasser freigesetzt wird, niedrig ist - hierdurch diese vorgenannten Nachteile hervorgerufen werden. Es wurde schließlich weiterhin festgestellt, daß diese gewöhnlichen Hydrotalcite eine spezifische Oberfläche nach BET von mindestens etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  haben und daß die Verwendung solcher Hydrotalcite vermieden werden sollte.

Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß das vorgenannte technische Problem der Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, vollständig gelöst werden kann, indem man eine inhibierende Menge, z.B. etwa 0,01 bis etwa 5 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu etwa 2 Gewichtsteile, mehr bevorzugt bis zu etwa 1 Gewichtsteil, pro 100 Gewichtsteile des Harzes, eines Hydrotalcits mit einer speziellen Kristallkornform mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere nicht mehr als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , verwendet.

Es wurde gleichfalls festgestellt, daß diese Hydrotalcite mit der genannten speziellen Kristallkornform eine Kristallitgröße von mindestens etwa 600 Å haben und ein genügendes Kristallwachstum, eine verminderte Kristallspannung und eine erheblich verminderte Tendenz zur Aggregation zei-

gen. Die Verwendung dieser Hydrotalcite mit der speziellen spezifischen Oberfläche nach BET kann zu einer Verbesserung der Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus der thermoplastischen Harze mit einer guten Reproduzierbarkeit des Inhibierungseffekts und somit auch zu der Lösung des vorgenannten technischen Problems führen. Es wurde insbesondere festgestellt, daß eine thermoplastische Harzmasse, die gemäß der Erfindung den speziellen Hydrotalcit enthält, zu einem ultradünnen Film mit praktischem Wert mit einer Dicke von beispielsweise etwa  $5 \mu\text{m}$  verformt werden kann, wobei ein solcher ultradünner Film bei Verwendung von gewöhnlichen Hydrotalciten nicht gebildet werden kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Inhibierung des thermischen und Ultraviolett-Abbaus von thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten, herührend von Katalysatoren und/oder Monomeren und/oder einer Nachhalogenierung (ausgenommen von Olefinharzen, die Halogene, herührend von Polymerisationskatalysatoren und/oder einer Nachchlorierung, enthalten) enthalten, mit einer guten Reproduzierbarkeit des Inhibierungseffekts zur Verfügung zu stellen, ohne daß Schwierigkeiten, wie die Korrosionstendenz der Harze, die schlechte Dispergierbarkeit der Inhibitoren in dem Harz, die schlechte Fließfähigkeit der Harzmasse während des Verformens und ein schlechtes Aussehen der Formprodukte, in Kauf genommen werden müssen.

Durch die Erfindung soll auch eine thermoplastische Harzmasse mit einer verbesserten Stabilität gegenüber einem thermischen und Ultraviolett-Abbau zur Verfügung gestellt werden.

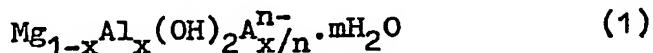
Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Die erfindungsgemäß verwendeten Hydrotalcite haben eine spezifische Oberfläche nach BET von nicht mehr als  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise nicht mehr als  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt nicht mehr als  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Diese Hydrotalcite haben eine vollständig gewachsene Kristallitgröße, eine niedrige Kristallspannung und eine erheblich verminderte Neigung zur Aggregation. Gemäß der Erfindung wird die Verwendung dieser Hydrotalcite empfohlen. Diese Hydrotalcite haben vorzugsweise eine durchschnittliche sekundäre Teilchengröße von nicht mehr als  $5 \mu\text{m}$ , vorzugsweise nicht mehr als  $1,5 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt nicht mehr als  $1 \mu\text{m}$ .

Mehr bevorzugt, haben die erfindungsgemäß verwendeten Hydrotalcite eine Kristallitgröße in  $\langle 003 \rangle$ -Richtung, bestimmt durch Röntgenstrahlenbeugung, von mindestens  $600 \text{ \AA}$ , vorzugsweise mindestens  $1000 \text{ \AA}$ .

Die gewöhnlich verfügbaren Hydrotalcite haben eine spezifische Oberfläche nach BET von mehr als etwa  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine durchschnittliche sekundäre Teilchengröße von mehr als etwa  $10 \mu\text{m}$  und eine Kristallitgröße in  $\langle 003 \rangle$ -Richtung von weniger als etwa  $300 \text{ \AA}$ . Die Verwendung solcher Hydrotalcite sollte gemäß der Erfindung vermieden werden.

Gemäß der Erfindung werden Hydrotalcite verwendet, die den obengenannten Bedingungen hinsichtlich der spezifischen Oberfläche nach BET genügen und die die folgende allgemeine Formel (1) aufweisen:



$0 < x \leq 0,5$ .  $m$  ist eine positive Zahl, z.B. eine Zahl von 0,1 bis 1, und  $A^{n-}$  steht für ein Anion mit einer Wertigkeit von  $n$ . Beispiele für das Anion sind  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $COO^-$ ,  $COO^-$  und  $HPO_4^{2-}$ . Gemäß der Erfindung können zwei oder mehrere Anionen  $A_{x/n}^{n-}$  enthalten sein. In diesem Falle ist  $x/n$  der Gesamtwert für die zwei oder mehreren Anionen.

Erfindungsgemäß schließt die Bezeichnung "thermoplastische Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten" Olefinharze aus, die Halogene enthalten, die von Polymerisationskatalysatoren und/oder einer Nachhalogenierung herrühren. Somit sind z.B. Homopolymere und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen, Copolymere von mindestens einem  $\alpha$ -Olefin und Dienen, nachchlorierte Produkte dieser Polymere und Copolymeren und Gemisch dieser Halogen enthaltenden Olefinharze, z.B. Polyäthylen, Polypropylen, Poly-1-buten, Poly-4-methyl-1-penten und Äthylen/Propylen-Copolymere, die unter Verwendung von Halogen enthaltenden Ziegler-Katalysatoren hergestellt werden, nachchloriertes Polyäthylen und dergleichen, von den thermoplastischen Harzen, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, welche erfindungsgemäß verwendet werden, ausgenommen.

Beispiele für thermoplastische Harze, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten und die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind thermoplastische Harze, hergestellt unter Verwendung von Katalysatoren, die Halogene und/oder saure Komponenten enthalten, wie z.B. Bortrifluorid, Zinntetrachlorid, Schwefelsäure oder Salzsäure, und die die Halogene und/oder saure Unterkomponenten, die sich von diesen Katalysatoren ableiten, enthalten, wie z.B.

Styrolharze, wie Polystyrol, AS-Harze (Acrylnitril/Styrol-Copolymere), ABS-Harze (Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere), BS-Harze (Butadien/Styrol-Copolymere), Acrylharze, wie Polyacrylate, und Methacrylharze, wie Polymethacrylate, Halogen enthaltende thermoplastische Vinylharze, wie Vinylchloridpolymere oder -copolymere, wie Vinylchlorid/Vinylacetat-Harze, Vinylidenpolymere oder -copolymere, Fluoräthylenpolymere oder -copolymere und Polymergemische, die Vinylchloridharze enthalten, Chlor oder Fluor enthaltende Kautschuke, wie chloriertes Polyvinylchlorid, Chloropren und chlorierter Isobutylenkautschuk und fluorierter Kautschuk, und Halogen enthaltende thermoplastische Harze, wie nachchlorierte Vinylchloridpolymere oder -copolymere, Polytetrafluoräthylen, fluorierte Äthylen/Propylen-Copolymere, Polychlortrifluoräthylenacetat enthaltende thermoplastische Harze, wie Polyvinylacetat oder Äthylen/Vinylacetat-Copolymere, und Gemische dieser Harze miteinander oder mit anderen Harzen.

Gemäß der Erfindung wird der spezielle Hydrotalcit in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5, vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 2 Gewichtsteilen, mehr bevorzugt etwa 0,01 bis 1,0 Gewichtsteil, ganz besonders bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 1,0 Gewichtsteil, verwendet.

Hinsichtlich der Art und Weise, auf die der Hydrotalcit mit dem Harz vermischt wird, bestehen keine besonderen Beschränkungen. Für die Erfindung können die gleichen Mischmethoden angewendet werden, die herkömmlicherweise bei der Einarbeitung von Stabilisatoren oder Füllstoffen in solche Harze verwendet werden. So kann beispielsweise das Vermischen unter Verwendung von solchen Vorrichtungen, wie

Bandmischern, Hochgeschwindigkeitsmischern, Koknetvorrichtungen, Pelletisierungsvorrichtungen, Mischwalzen, Extrudern oder Intensivmischern, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Hydrotalcitteilchen können mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel oberflächenbehandelt werden. Diese Ausführungsform ergibt häufig günstige Ergebnisse.

Bei der Oberflächenbehandlung beträgt eine geeignete Menge des anionischen oberflächenaktiven Mittels etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Hydrotalcits. So kann beispielsweise Hydrotalcitpulver zu einer wäßrigen Lösung eines anionischen oberflächenaktiven Mittels, z.B. von Natriumstearat, unter genügendem Rühren gegeben werden. Umgekehrt kann auch die wäßrige Lösung von Natriumstearat zu einer Suspension des Hydrotalcitpulvers gegeben werden, um eine chemische Adsorption des oberflächenaktiven Mittels an der Oberfläche des festen Pulvers zu bewirken. Bei der Durchführung einer solchen Oberflächenbehandlung wird die Dispergierbarkeit des Hydrotalcits erhöht und die Fließfähigkeit der Harzmasse während des Verformens wird verbessert. Hierdurch wird zu einer Verbesserung des Aussehens des Formkörpers aus der Harzmasse und zu der Inhibierung der Korrosionsneigung beigetragen.

Beispiele für geeignete anionische oberflächenaktive Mittel sind Alkalimetallsalze von höheren Fettsäuren der Formel  $RCOO^M$ , worin R für eine Alkylgruppe mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen steht und M für ein Alkalimetallatom steht, Alkylsulfate der Formel  $ROSO_3^M$ , worin R und M die angegebene Bedeutung haben, Alkylsulfonate der Formel  $RSO_3^M$ ,

worin R und M die angegebenen Bedeutungen haben, Alkylarylsulfonate der Formel  $R\text{-Aryl-SO}_3\text{M}$ , worin R und M die angegebenen Bedeutungen haben und Aryl für Phenyl, Naphthyl, Tollyl etc. steht, und Sulfobernsteinsäureestersalze der Formel  $\text{ROCOCH}_2\text{-CHSO}_3\text{M}$ , worin R und M die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Spezielle Beispiele solcher oberflächenaktiver Mittel sind Natriumstearat, Kaliumstearat, Natriumoleat, Kaliumoleat, Natriumpalmitat, Kaliumpalmitat, Natriumlaurat, Kaliumlaurat, Kaliumbehenat, Natriumlaurylbenzolsulfonat, Kaliumoctadecylsulfat, Natriumlaurylsulfonat und Dinatrium-2-sulfäthyl- $\alpha$ -sulfostearat.

Zusätzlich zu der Einarbeitung des speziellen Hydrotalcits können weitere Additive, die herkömmlicherweise für thermoplastische Harze verwendet werden, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Beispiele für solche Additive sind Stabilisatoren, z.B. Organozinnverbindungen, wie Dioctylzinnlaurat oder Dioctylzinnmaleat, organische Phosphite, wie Tris-(nonylphenyl)-phosphit oder Tristearylphosphit, Epoxyverbindungen, wie epoxidiertes Sojabohnenöl oder epoxidiertes Leinöl, Aminoverbindungen, wie Diphenylamin oder Di-o-tolyläthylendiamin, mehrwertige Alkohole, wie teilweise verseifter Polyvinylalkohol, und Fettsäuresalze von mindestens einem Metall aus der Gruppe Zink und Erdalkalimetalle, wie Zinkstearat und Calciumzinkstearat, Antioxidantien, wie 2,6-Di-t-butyl-p-kresol, 2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-t-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(6-t-butylphenol), 4,4'-Thiobis-(6-t-butyl-m-kresol) und Octadecyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-propionat, UltraviolettabSORber, wie 2-Hydroxy-4-

octoxybenzophenon, 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazol und Äthyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, antistatische Mittel, wie Pentaerythritmonostearat, Sorbitmonopalmitat, Polyäthylenoxid und Carbowachs, Schmiermittel, wie Calciumstearat, Zinkstearat, Butylstearat und Äthylenbisstearamid, Weichmacher, wie Dimethylphthalat, Diäethylphthalat, Oleinsäureester, Phosphorsäureester, Wachse und flüssiges Paraffin, Färbemittel, wie Ruß, Phthalocyanine, Chinacridone, Indoline, Azopigmente, Titanoxid und rotes Eisenoxid, und Füllstoffe, wie Asbest, Glasfasern, Talk, Glimmer, Wallastonit, Calciumsilicat, Aluminiumsilicat und Calciumcarbonat.

Die Mengen dieser Additive können in gewünschter Weise ausgewählt werden. So sind z.B. die Mengen, bezogen auf das Gewicht des Olefinharzes, wie folgt: etwa 0,1 bis etwa 5% für die Stabilisatoren, etwa 0,01 bis etwa 1% für die Antioxidantien, etwa 0,01 bis etwa 1% für die Ultraviolettabsorber, etwa 0,01 bis etwa 1% für die Antistatika, etwa 0,1 bis etwa 5% für die Schmiermittel, etwa 0,1 bis etwa 50% für die Weichmacher, etwa 0,1 bis etwa 5% für die Färbemittel und etwa 1 bis etwa 50% für die Füllstoffe.

Die Hydrotalcite können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. So können sie beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man in wässrigen Medien die Hydrotalcite wärmebehandelt, die durch die Methoden gemäß den JA-PS'en 2280/71, 32 198/72, 30 039/75, 29 477/73 und 29 129/76, den US-PS'en 3 539 306, 3 650 704 und 3 875 525, der GB-PS 1 185 920 und der DE-PS 1 592 126 erhalten worden sind.

Gemäß einer Ausführungsform wird der erfindungsgemäß verwendete Hydrotalcit dadurch hergestellt, daß man einen

Hydrotalcit, der nach irgendeinem der Verfahren gemäß den obigen Patentschriften hergestellt worden ist, in einem Autoklaven bei einer Temperatur von mindestens etwa 150°C, beispielsweise 150 bis 250°C, über einen Zeitraum von etwa 5 bis etwa 30 h in einem wässrigen Medium wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung wird unter Druck durchgeführt, bis der Hydrotalcit dem spezifischen BET-Parameter (1) genügt, wobei höhere Temperaturen bevorzugt werden. Es können zwar Temperaturen oberhalb etwa 250°C angewendet werden, doch werden hierdurch keine besonderen günstigen Ergebnisse erhalten. Somit ist die Anwendung von Temperaturen innerhalb des oben angegebenen Bereiches geeignet.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

In diesen Beispielen wurden die Wärmestabilität, die Ultraviolettstabilität und das Aussehen der Formkörper sowie die Eigenschaften der Hydrotalcitteilchen nach den folgenden Methoden getestet und bewertet:

(1) Wärmestabilität:

Die Harzmasse wurde zu einem Blatt mit einer Größe von 30 x 30 mm und einer Dicke von 1 mm preßverformt. Die resultierende Probe wurde in einen bei einer vorgewählten Temperatur gehaltenen Trockner eingegeben und einem thermischen Abbaustest unterworfen. Die Zeit (min), die verstrich, bis die Probe teilweise schwarz aussah, wurde bestimmt. Je länger diese Zeit ist, desto höher ist die thermische Stabilität.

(2) Eine Probe, erhalten in der gleichen Weise wie unter (1), wurde mit Ultraviolettlicht einer Wellenlänge

von  $2537 \text{ m}\mu$  bei  $60^\circ\text{C}$  bestrahlt. Die Zeit (Tage), die verstrich, bis die Probe schwarz gefärbt worden war, wurde bestimmt. Je größer diese Zeit ist, desto höher ist die Ultraviolettstabilität.

(3) Aussehen eines spritzgegossenen Gegenstandes:

Die Harzmasse wurde zu einer Platte mit einer Größe von  $50 \times 50 \text{ mm}$  und einer Dicke von  $1 \text{ mm}$  spritzgegossen und das Aussehen des resultierenden Formgegenstandes wurde visuell mit dem bloßen Auge untersucht.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

	100 Gewichtsteile
PVC (P = 1100)	
rotes Eisenoxid	2 "
Zinkstearat	1 "
Dibutylzinnmaleat (Neutralisierungsmittel)	0,3 "
Inhibitor	(gemäß Tabelle I)

Die obengenannten Bestandteile wurden gleichförmig vermischt und in einem Walzwerk bei  $150$  bis  $160^\circ\text{C}$  etwa 5 min lang verknetet, um eine thermoplastische Harzmasse zu bilden.

Aus dieser Harzmasse wurden Probekörper hergestellt und nach den obengenannten Testmethoden (1) bis (3) getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

3019632

Tabelle I

Versuch	Inhibitor	Formel	spezi- fische	durch- schnitt- liche	Kristal- litgröße	Menge (Ge- wichts- teile)	thermi- sche	Ultra- violett-	Aussehen
Nr.			Ober- fläche	sekundär- fläche	(Å)	(min)	Stabi- lität	stabili- tät	des Form- körpers
Bsp. 1	$Mg_0,7Al_0,3(OH)_3(CO_3)_{0,15} \cdot 0,75H_2O$		9	0,3	2380	0,3	8	6	gut
" 2	"		9	0,3	2380	0,6	9	12	gut
" 3	$Mg_0,8Al_0,2(OH)_2(CO_3)_{0,1} \cdot 0,61H_2O$		17	0,9	1060	0,4	8	10	gut
Vergl.	$Mg_0,7Al_0,3(OH)_2(CO_3)_{0,15} \cdot 0,49H_2O$		64	7,6	230	0,3	<1	3	Auftreten von Preß- graten
Bsp. 1	$Mg_0,2MgO$		30	2,8	520	0,3	5	4	"
Kontrol- le	keiner		-	-	-	-	2	2	gut

130048/0483

Beispiel 4 und Vergleichsbeispiele 3 und 4

PVC ( $\bar{P} = 1450$ )	100	Gewichtsteile
Diocetylphthalat	40	"
rotes Eisenoxid	2	"
Zinkstearat	1	"
Dibutylzinnmaleat (Neutralisierungsmittel)	0,3	"
Inhibitor		(gemäß Tabelle II)

Die obengenannten Bestandteile wurden gleichförmig vermischt und in einem Walzwerk bei 140°C 3 min lang verknetet.

Aus der resultierenden Harzmasse wurden Probekörper hergestellt und nach den oben beschriebenen Testmethoden (1) bis (3) getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

3019632

Tabelle II

Versuch Nr.	Inhibitor Formel	spezi- fische Ober- fläche nach BET (m <sup>2</sup> /g)	durch- schnitt- liche sekundä- re Teil- chengröße ( $\mu$ m)	Kristal- litgröße ( $\text{\AA}$ )	Menge (Ge- wichts- teile pro 100 Ge- wichts- teile Harz)	thermi- sche Stabi- lität (min)	Ultra- violett- stabil- ität (Tage)	Aussehen
Bsp. 4	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> · (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,125</sub> ·0,625H <sub>2</sub> O	12	0,6	1250	0,3	17	8	gut
Vergl. Bsp. 3	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> · (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,125</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	92	9,7	180	0,3	1	2	Auftreten von Preßgraten
" 4	MgO	30	2,8	520	0,3	8	5	"
Kontrolle	keiner	-	-	-	-	2	3	gut

130048/0483

21

Beispiele 5 und 6 und Vergleichsbeispiele 5 und 6

PVC ( $\bar{P} = 700$ )	100	Gewichtsteile
Zinkstearat	0,75	"
Diocetylphthalat	25	"
Zinnmaleat	0,3	"
Inhibitor		(gemäß Tabelle III)

Der als Inhibitor verwendete Hydrotalcit wurde entweder direkt oder nach Behandlung mit den in Tabelle III angegebenen oberflächenaktiven Mitteln verwendet.

Die obengenannten Bestandteile wurden gleichförmig vermischt und in einem Kautschukwalzwerk bei 145 bis 150°C 5 min lang verknnetet. Das Gemisch wurde zu einer Platte mit einer Dicke von 1 mm verformt. Die Platte wurde zu einer Größe von 30 x 30 mm zugeschnitten. Die Plattenprobe wurde in einen bei  $180 \pm 1^\circ\text{C}$  gehaltenen Ofen eingegeben, um die Wärmestabilität zu testen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Beispiel 7

ABS-Harz (bestehend aus 12 Gewichtsteilen Butadien, 13 Gewichtsteilen Styrol und 25 Gewichtsteilen Acrylnitril)	100	Gewichtsteile
2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	1,0	"
Dilauryl-3,3-thiodipropionat	1,0	"
Inhibitor	0,5	"

Die obengenannten Bestandteile wurden gleichförmig vermischt und zu einer Platte mit einer Größe von 90 x 50 x 25 mm verformt. Die Platte wurde in einem Heißluft-Trockenofen

von 160°C stehen gelassen. Die Zeit bis zum Auftreten einer geringfügigen Gelbfärbung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

3019632

Tabelle III

Ver- such Nr.	Inhibitor Formel	spezi- fische Ober- fläche	durch- schnit- tliche nach BET	Kri- stal- lit- re Teil- chengrö- ße (μm)	Menge (Ge- wichts- teile Harz)	anionisches oberflächen- aktives Mittel Typ	Menge (Gew.-%)	Typ des Wärme- stabili- (min)
Bsp.5	Mg <sub>0,7</sub> Al <sub>0,3</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	10	0,4	1820	1,0	Natrium- stearat	3,0	PVC (F=700) 68
" 6	Mg <sub>0,6</sub> Al <sub>0,4</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,20</sub> ·0,52H <sub>2</sub> O	8	0,5	2410	1,0	Natrium- oleat	2,5	PVC 52
	Vergl. Calciumstearat/ Bsp.5 Zinkkomplex-Sta- billisator	-	-	-	2,0	-	-	24
" 6	zweibasisches Bleistearat	-	-	-	1,0	-	-	PVC 35
Bsp.7	Mg <sub>0,68</sub> Al <sub>0,32</sub> (OH) <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,16</sub> ·0,42H <sub>2</sub> O	12	0,3	1270	0,5	Natrium- stearat	4,0	ABS 320
Kon- trolle	keiner	-	-	-	-	-	-	ABS 65

130048 / 0483